

AN 1994-022906 [03] WPIDS

DNC C1994-010519

TI New organic cyclic phosphite cpds used as stabilisers - obtd. e.g. by reacting phosphorus tri chloride with methylene-bis(4,6-di-tert. butyl-3-methylphenol).

DC A60 E11

PA (YOSH) YOSHITOMI PHARM IND KK

CYC 1

PI	JP 05331180	A	19931214 (199403)*	13<—
	JP 3120574	B2	20001225 (200102)	14

ADT JP 05331180 A JP 1992-162113 19920527; JP 3120574 B2 JP 1992-162113 19920527

FDT JP 3120574 B2 Previous Publ. JP 05331180

PRAI JP 1992-162113 19920527

AN 1994-022906 [03] WPIDS

AB JP 05331180 A UPAB: 19940303

An organic phosphite cpd. of formula (I) is new. In (I), n is an integer of 1-6; in the case of n = 1, R is H, alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl which may have substits., aralkyl which may have substits., aryl which may have substits. or 2,2,6,6-tetraalkyl-4-piperidinyl; in the case of n = 2, R is alkylene, alkenylene, alkynylene, cycloalkylene which may have substits., allylene which may have substits. or a gp. of formulae (a), (b), (c), (d) or (e); in the case of n = 3, R is opt. branched 2-6C alkane-triyl; in the case of n = 4, R is 2-6C alkane-tetryl; in case of n = 5, R is a opt. 2-6C branched alkane-pentyl; in the case of n = 6, R is opt. branched 2-6C alkane-hexyl; X is opt. branched 2-6C alkane-hexyl; and X is opt. branched 1-6C alkylene, -O-, -S-, -SO- or -SO₂-.

A stabiliser for organic materials is composed of organic phosphite cpd., opt. in combination with phenol based antioxidants, sulphur-based antioxidants, UV absorbers, light stabilisers and phosphorus based antioxidants.

USE/ADVANTAGE - (I), with their improved resistance to hydrolysis, can be purified easily and handled easily. (I) are almost free from hygroscopicity, are storage stable and are less volatile at increased temp.. The cpds., when used as a stabiliser for organic materials, partic. plastics materials, can provide improved processing stability and thermal stability, to prevent oxidn. degradation.

Dwg.0/0

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-331180

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 0 7 F 9/6574

Z 7731-4H

7731-4H

C 0 8 K 5/527

KCB

7242-4J

審査請求 未請求 請求項の数8(全13頁)

(21)出願番号

特願平4-162113

(22)出願日

平成4年(1992)5月27日

(71)出願人 000006725

吉富製薬株式会社

大阪府大阪市中央区平野町2丁目6番9号

(72)発明者 日高 靖浩

大阪府大阪市中央区平野町二丁目6番9号

吉富製薬株式会社内

(72)発明者 明石 博之

福岡県築上郡吉富町大字小祝955番地 吉

富製薬株式会社化成成品研究所内

(72)発明者 井上 健

福岡県築上郡吉富町大字小祝955番地 吉

富製薬株式会社化成成品研究所内

(74)代理人 弁理士 高官城 勝

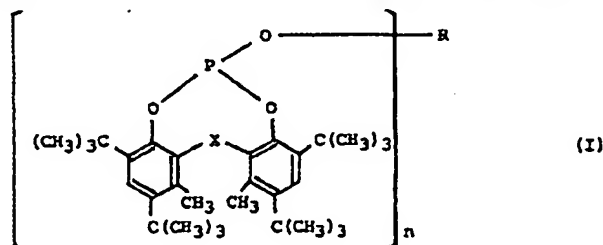
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機ホスファイト化合物およびその用途

(57)【要約】

(修正有)

【構成】 (1)式(1)



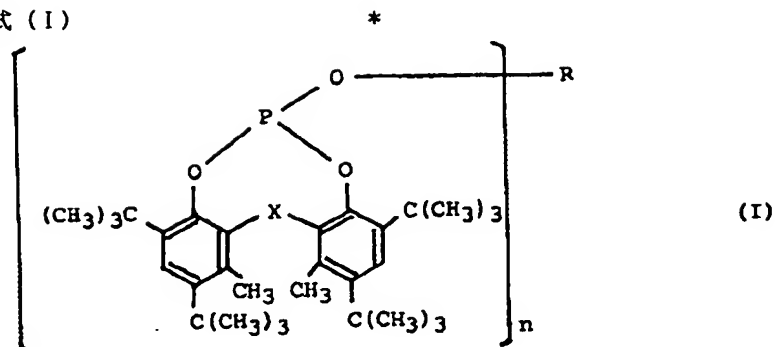
(例えば、X: CH₂-, R: CH₃-, n: 1.) により表される有機ホスファイト化合物、(2)該化合物からなる有機材料の安定剤および(3)該化合物を安定剤として含有することを特徴とする安定化された有機材料。

【効果】 この有機ホスファイト化合物は、特に耐加水分解に優れた特徴を有し、精製が容易で取扱い易い化合物で、しかも吸湿性がほとんどなく、保存安定性がよく、高温揮散性が少ないなど、公知のリン系酸化防止剤の欠点を補う特徴を有する。本化合物を有機材料の安定剤として使用すれば、加工安定性、熱安定性に優れ、酸化劣化を防止された極めて有効な有機材料を得ることができる。

(2)

【特許請求の範囲】

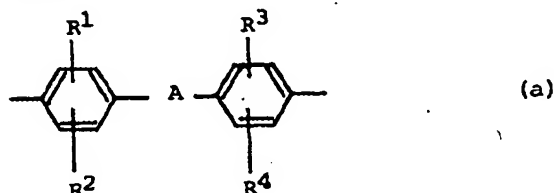
【請求項1】 一般式 (I)



(式中、nは1～6の整数を示し、n=1のとき、Rは水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、置換基を有していてもよいシクロアルキル、置換基を有していてもよいアラルキル、置換基を有していてもよいアリールまたは2, 2, 6, 6-テトラアルキル-4-ピペリジルを示し、n=2のとき、Rはアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、置換基を有していてもよいシクロアルキレン、置換基を有していてもよいアリレン、式

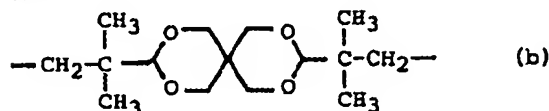
(a)

【化2】



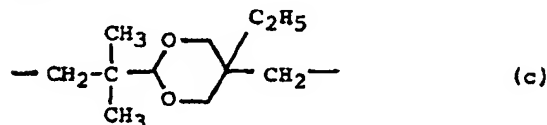
(式中、Aはアルキレン、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-を示し、R¹、R²、R³、R⁴は同一または異なって水素、炭素数1～8個のアルキルを示す。)により表される基、式 (b)

【化3】



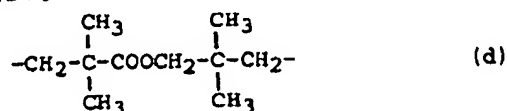
により表される基、式 (c)

【化4】



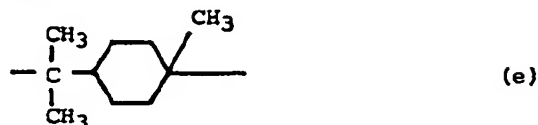
により表される基、式 (d)

【化5】



により表される基、式 (e)

【化6】



20 により表される基を示し、n=3のとき、Rは炭素数2～6個の直鎖または分枝鎖状のアルカン-トリイルを示し、n=4のとき、Rは炭素数2～6個の直鎖または分枝鎖状のアルカン-テトライルを示し、n=5のとき、Rは炭素数2～6個の直鎖または分枝鎖状のアルカン-ペンタイルを示し、n=6のとき、Rは炭素数2～6個の直鎖または分枝鎖状のアルカン-ヘキサイルを示し、Xは炭素数1～6個の直鎖または分枝鎖状のアルキレン、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-を示す。)により表される有機ホスファイト化合物。

30 【請求項2】 請求項1の有機ホスファイト化合物からなる有機材料の安定剤。

【請求項3】 請求項1の有機ホスファイト化合物を安定剤として含有することを特徴とする安定化された有機材料。

【請求項4】 有機材料がポリオレフィン、含ハロゲン合成樹脂、石油樹脂、クマロン樹脂、ポリスチレン、スチレン系共重合体、スチレン系樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂、メタクリレート樹脂、
40 ポリアクリロニトリル、直鎖ポリエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンオキシド、ポリアセタール、ポリウレタン、繊維素系樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、強化ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリオキシベンゾイル、ポリイミド、ポリマレイミド、
50 ポリアミドイミド、天然ゴム、合成ゴムおよび

(3)

3

それらのブレンド品から選ばれる請求項2の安定剤。

【請求項5】 有機材料がポリオレフィン、含ハロゲン合成樹脂、石油樹脂、クマロン樹脂、ポリスチレン、スチレン系共重合体、スチレン系樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂、メタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル、直鎖ポリエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンオキシド、ポリアセタール、ポリウレタン、繊維系樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、強化ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリオキシベンゾイル、ポリイミド、ポリマレイミド、ポリアミドイミド、天然ゴム、合成ゴムおよびそれらのブレンド品から選ばれる請求項3の有機材料。

【請求項6】 請求項1の有機ホスファイト化合物とフェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤およびリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一種とを併用してなる有機材料の安定剤。

【請求項7】 フェノール系酸化防止剤が2, 6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-2, 6-ジ第3級ブチルフェノール、2, 6-ジ第3級ブチル-4-エチルフェノール、ブチル化ヒドロキシアニソール、n-オクタデシル・3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルフェニル)プロピオネート、ジステアリル・(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-第3級ブチル)ベンジルマロネート、没食子酸プロピル、没食子酸オクチル、没食子酸ドデシル、トコフェロール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-第3級ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-第3級ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ第3級ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-第3級ブチル-m-クレゾール)、4, 4'-チオビス(6-第3級ブチル-m-クレゾール)、スチレン化フェノール、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナミド)、ビス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルエステル)カルシウム、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第3級ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、1, 6-ヘキサジオール-ビス[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-シ

4

クロヘキシルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)-p-クレゾール]、1, 3, 5-トリス(4-第3級ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌル酸、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)]プロピオネート、2, 2'-オキサミドビス[エチル・3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルアニリノ)-2, 4-ジオクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、ビス[2-第3級ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第3級ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、3, 9-ビス[2-(3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンまたは3, 9-ビス[2-(3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンである請求項6の安定剤。

【請求項8】 フェノール系酸化防止剤が2, 6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル・3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルフェニル)プロピオネート、テトラキス[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]、4, 4'-ブチリデンビス(6-第3級ブチル-m-クレゾール)、4, 4'-チオビス(6-第3級ブチル-m-クレゾール)、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌル酸、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第3級ブチルフェニル)ブタンまたは3, 9-ビス[2-(3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンである請求項6の安定剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機材料の安定剤として有用な新規な有機ホスファイト化合物およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】 天然高分子、合成高分子、油脂、潤滑油、作動油等有機材料は酸化を受けて有用性を減じるので、種々の酸化防止剤が工夫されて、これら有機材料中

(4)

5

に添加されている。たとえば、ヒンダードフェノール系化合物、チオアルカン酸エステル化合物、有機リン化合物、芳香族アミン等の安定化剤を単独で、あるいは複数の組合せで用いると安定化効果のあることが知られている。特にポリエチレン、ポリプロピレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂等の合成樹脂は熱、酸素、光等の作用により劣化し、変色したり、機械的強度を低下させたりして使用寿命が極端に短くなることが知られている。その劣化防止のために多種類の酸化防止剤が開発されているが、そのなかでリン系酸化防止剤は樹脂の変色を防止し、耐熱性、耐候性を増加させるため多用されてきた。最近では高速成型のための高温化やエンジニアリングプラスチック等とのアロイによる高温成型などのため、高温で揮散しにくい耐熱性、加工安定性のすぐれた酸化防止剤の要求が高まってきており、その目的のためにリン系酸化防止剤としてホスファイトやホスホナイト化合物が開発、商品化されている。

【0003】特開昭58-103537号公報には、ビス(2, 2'-メチレンビス(6-第3級ブチル-4-メチルフェニル)) 2, 2'-ジメチルトリメチレンホス*

*ファイトなどの化合物を添加してなる安定化された合成樹脂組成物が開示され、また、特開平2-284939号公報には、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第3級ブチルフェニル) 2-エチルヘキシルホスファイトなどのホスファイト化合物を添加して成る安定化されたポリオレフィン樹脂組成物が開示されている。

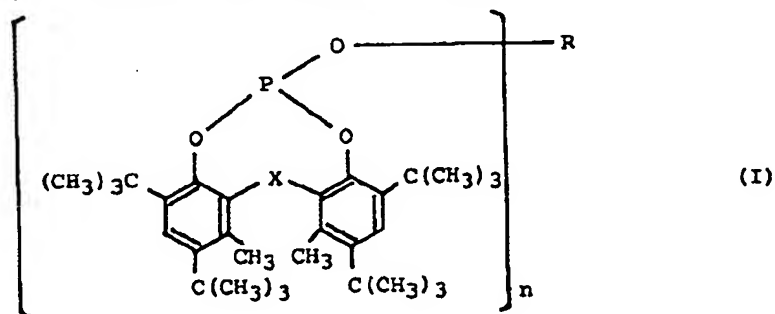
【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、汎用されているホスファイトやホスホナイト化合物においてもなお化合物それ自体の耐加水分解性、熱安定性および有効成分を配合した樹脂組成物の非着色性、熱安定性などの点でいまだ満足されるものでない。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこのような実状に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、耐加水分解性、熱安定性がすぐれた特定の有機ホスファイト化合物を有機材料に添加することにより加工安定性、耐熱性を向上させ、さらに初期および加熱後の着色度合も改善されたバランスのとれた有機材料が得られることを見出して本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は一般式

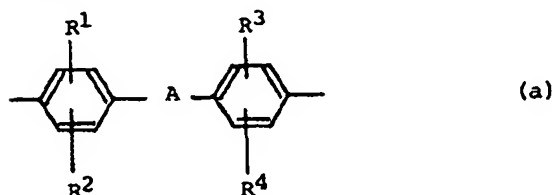
【化7】



【式中、n=は1~6の整数を示し、n=1のとき、Rは水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、置換基を有していてもよいシクロアルキル、置換基を有していてもよいアラルキル、置換基を有していてもよいアリール、2, 2, 6, 6-テトラアルキル-4-ピペリジルを示し、n=2のとき、Rはアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、置換基を有していてもよいシクロアルキレン、置換基を有していてもよいアリレン、式

(a)

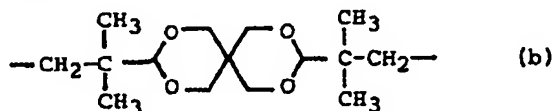
【化8】



(式中、Aはアルキレン、-O-, -S-, -SO-, -SO2-を示し、R¹、R²、R³、R⁴は同一または異なって水素、炭素数1~8個のアルキルを示

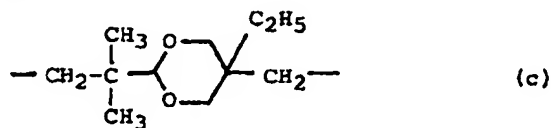
す。)により表される基、式(b)

【化9】



により表される基(以下、式(b)はSPG基と称することもある。)、式(c)

【化10】



により表される基(以下、式(c)はCKG基と称することもある。)、式(d)

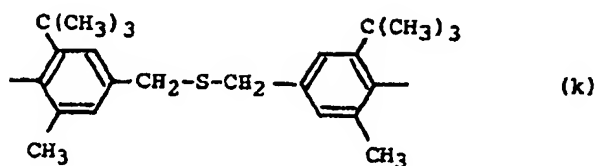
【化11】

(6)

9

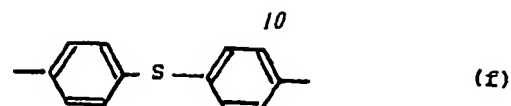
ロアルキレンのシクロアルキレン基とはシクロプロピレン、シクロブチレン、シクロペンチレン、シクロヘキシレン、シクロヘプチレンなどの炭素数3～7個のシクロアルキレンまたはその他の天然または合成されたテルペン系の基を示し、その置換基とは炭素数1～8個の直鎖または分枝鎖状のアルキルまたはフェニルなどである。置換基を有してもよいアリレンのアリレン基とはフェニレン、ビフェニレンまたはナフタレンジイルを示し、その置換基とは炭素数1～8個の直鎖または分枝鎖状のアルキルであって、たとえば、1, 4-フェニレン、トリレン、2, 4, 6-トリメチル-1, 3-フェニレン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-1, 4-フェニレン、2, 5-ジ第3級ブチル-1, 4-フェニレンなどである。炭素数2～6個の直鎖または分枝鎖状のアルカン-トリイルとはエタントリイル、プロパントリイル、ブタントリイル、ペンタントリイル、ヘキサントリイルなどを示し、炭素数2～6個の直鎖または分枝鎖状のアルカン-テトライルとはエタンテトライル、プロパンテトライル、ブタンテトライル、ペンタンテトライル、ヘキサンテトライルなどを示し、炭素数2～6個の直鎖または分枝鎖状のアルカン-ペンタイルとはプロパンペンタイル、ブタンペンタイル、ペンタンペンタイル、ヘキサンペンタイルなどを示し、炭素数2～6個の直鎖または分枝鎖状のアルカン-ヘキサイルとはプロパンヘキサイル、ブタンヘキサイル、ペンタンヘキサイル、ヘキサンヘキサイルなどを示す。式(a)の具体例としては、

【化13】

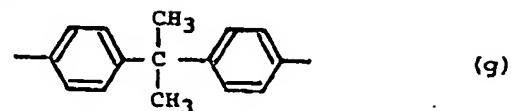


などが上げられる。Xの炭素数1～6個の直鎖または分枝鎖状のアルキレンとはメチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、メチルメチレン、エチルメチレン、ジメチルメチレン、ジエチルメチレン、ジメチルエチレン、ジメチルトリメチレンなどを示す。

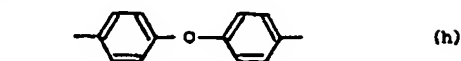
【0007】本発明の有機ホスファイト化合物は、次のようなそれ自体公知の方法により製造することができる。たとえば、ハロゲン化リン、本発明の特定の基を有するビスフェノール化合物およびアルコール類またはフェノール類を逐次的にあるいは一段階で反応させることにより製造できる。また、ハロゲン化リンに代えて、トリフェニルホスファイトあるいはトリメチルホスファイトを用いてエステル交換反応により製造できる。すなわち、本発明の有機ホスファイト化合物は以下の方法により製造される。2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第3級ブチル-3-メチルフェニル)とハロゲン化リン



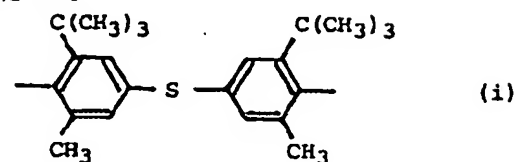
【化14】



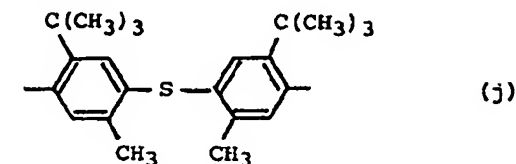
【化15】



【化16】



【化17】



【化18】

(三塩化リン、三臭化リン、三硫化リンなど)を第3級アミン(トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、ピリジンなど)のようなプロトン受容体の存在下、好ましくは溶媒(ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、クロロトルエン、クロロベンゼンなど)中、冷却または室温から用いる溶媒の沸点までの温度で、好ましくは加熱還流下に反応させ、次いで、得られたホスホクロリド化合物と化学量論量もしくはそれ以上の一般式(II)



(式中、各記号は前記と同義である。)により表される化合物をジメチルホルムアミド、トリエチルアミン、トリブチルアミン、モルホリン、ジメチルアニリン、ピリジン、キノリン、コリジン、アミノピリジン、1, 8-ビス(ジメチルアミノ)ナフタリン、1, 8-アザビスクロ[5, 4, 0]ウンデカ-7-エンなどのアミンの

(7)

11

存在下、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、クロロトルエン、クロロベンゼンなどの溶媒中、冷却下または室温から用いる溶媒の沸点までの温度で30分から24時間反応させることにより製造することができる。

【0008】得られた目的化合物は再結晶法、クロマトグラフィー法などの通常的手段により精製することができる。

【0009】本発明の新規な有機ホスファイト化合物は、特に耐加水分解性に優れた特徴を有し、精製が容易で取扱い易い化合物で、しかも吸湿性がほとんどなく、保存安定性がよく、高温揮散性が少ないなどの特徴を有し、有機材料の酸化劣化を防止する安定剤として有用である。

【0010】本発明化合物により安定化される有機材料は、高分子重合体、油脂、鉱油など自体およびこれよりなるものに代表されるものであり、高分子重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン、ポリ-3-メチルブチレンなどの α -オレフィン重合体またはエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ臭化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、臭素化ポリエチレン、塩化ゴム、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-プロピレン共重合体、塩化ビニル-スチレン共重合体、塩化ビニル-イソブチレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-スチレン-無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニル-スチレン-アクリロニトリル三元共重合体、塩化ビニル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-イソブチレン共重合体、塩化ビニル-塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン-酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル-メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、内部可塑性ポリ塩化ビニルなどの含ハロゲン合成樹脂、石油樹脂、クマロン樹脂、ポリスチレン、スチレンと他の単量体（無水マレイン酸、ブタジエン、アクリロニトリルなど）との共重合体（スチレン系共重合体ともいう）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂、アクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン樹脂、メタクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン樹脂などのスチレン系樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂、メタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル、直鎖ポリエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンオキシド、ポリアセタール、ポリウレ

12

タン、繊維素系樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、強化ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィッド、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリオキシベンゾイル、ポリイミド、ポリマレイミド、ポリアミドイミドなどをあげることができる。さらに天然ゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムなどの合成ゴム類や、これらの樹脂のブレンド品であってもよい。前記ポリオレフィン重合体は重合後、触媒残査を除去する工程を入れた僅かに精製処理を行ったものや、比較的高度に精製したもののほかに、高活性触媒を用い、触媒除去工程を経ないか、または簡略化して得られる触媒残査を含有するポリオレフィン、特にハロゲン含有マグネシウム化合物を触媒担体とするチグラ型触媒を用いて得られ、未だ触媒残留物除去工程を経ない結晶性ポリオレフィンであってもよい（特公昭62-4418号公報参照）。

【0011】より好ましくはポリエチレン（高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、線状中密度ポリエチレンなど）、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンオキシドなどがあげられる。

【0012】本発明化合物を有機材料用安定剤として用いる場合、有機材料に対し、好ましくは0.01~10重量%、より好ましくは0.01~5重量%の割合で配合するのがよい。

【0013】さらに、本発明の安定剤化合物は、特にフェノール系酸化防止剤または硫黄系酸化防止剤と組合せることにより、熱安定性にすぐれた有機材料を得ることができる。本発明において、これらフェノール系酸化防止剤または硫黄系酸化防止剤の1種以上を組合せて、有機材料用安定剤として用いる場合、それら酸化防止剤を有機材料に対し、好ましくはそれぞれ0.01~10重量%、より好ましくは0.01~5重量%の割合で配合するのがよい。併用する場合には、別々に添加してもよく、または予め混合しておいた配合剤として添加してもよい。また、配合割合は本発明化合物に対し、0.1~10倍量の範囲が好ましい。

【0014】フェノール系酸化防止剤として、2,6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-2,6-ジ第3級ブチルフェノール、2,6-ジ第3級ブチル-4-エチルフェノール、ブチル化ヒドロキシアニソール、*n*-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ第3級ブチルフェニル)プロピオネート、ジステアリル-(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-第3級ブチル)ベンジルマロネート、没食子酸ブ

(8)

13

ロピル、没食子酸オクチル、没食子酸ドデシル、トコフェロール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-第3級ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-第3級ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ第3級ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-第3級ブチル-m-クレゾール)、4, 4'-チオビス(6-第3級ブチル-m-クレゾール)、スチレン化フェノール、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナミド)、ビス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルエステル)カルシウム、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第3級ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、1, 6-ヘキサンジオール-ビス(3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)-p-クレゾール]、1, 3, 5-トリス(4-第3級ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌル酸、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート)、2, 2'-オキサミドビス(エチル-3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルアニリノ)-2, 4-ジオクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、ビス(2-第3級ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第3級ブチル-5-メチルベンジル)フェニル)テレフタレート、3, 9-ビス(2-(3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンまたは3, 9-ビス(2-(3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0015】好ましいフェノール系酸化防止剤としては、2, 6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルフェニル)プロピオネート、テトラキス[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、トリエチレ

14

ングリコール-ビス[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート)、4, 4'-ブチリデンビス(6-第3級ブチル-m-クレゾール)、4, 4'-チオビス(6-第3級ブチル-m-クレゾール)、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌル酸、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第3級ブチルフェニル)ブタン、3, 9-ビス(2-(3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンなどがあげられる。

【0016】硫黄系酸化防止剤としては、チオアルカン酸のエステルであって、ジラウリルエステル、ジミリスチルエステル、ジステアリルエステル、ジドコシルエステルなどや、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリシヒドロキシエチルイソシアヌレートなどの多価アルコールとのエステルがあげられる。

【0017】好ましくは、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス(β-ラウリルチオプロピオネート)があげられる。

【0018】また、本発明の安定剤化合物と共に、有機材料の耐候性をさらに向上させるために、紫外線吸収剤や光安定剤などを併用させることもできる。

【0019】これら紫外線吸収剤および光安定剤としては、フェニルサリチレート、p-第3級ブチルフェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレート、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-アセトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-イソオクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシ-5, 5'-ジスルホベンゾフェノン・2ナトリウム、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシ)プロポキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-第3級ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、

(9)

15

n-ヘキサデシル・3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2, 4-ジ第3級ブチルフェニル・3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、エチル・2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、{2, 2'-チオビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノラート]}-n-ブチルアミン・ニッケル、{2, 2'-チオビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノラート]}ニッケル、ビス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)ニッケル、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート、ビス(1-アクリロイル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)・ビス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ポリ{[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミ
10 ノー-s-トリアジン-2, 4-ジイル] [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]}、ポリ{[6-モルホリノー-s-トリアジン-2, 4-ジイル] [(2, 2, 6, 6-テ
20 トラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]}、1-ヒドロキシエチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸縮合物、塩化シアヌル/第3級オクチルアミン/1, 6-ビス
30 (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジリアミノ)ヘキサノ縮合物などに代表されるサリチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、ニッケル化合物系もしくは2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニ系化合物などがあげられる。

【0020】好ましくは、2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-第3級ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルフェニル)-5-クロロベン
40 ソトリアゾール、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ポリ{[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-s-トリアジン-2, 4-ジイル] [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]}などがあげられる。

【0021】また、本発明の化合物は、他のリン系酸化防止剤と併用してもよく、それらリン系酸化防止剤とし

16

てはトリス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、ビス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第3級ブチルフェニル)-2-エチルヘキシルホスファイトなどがあげられる。

【0022】本発明において紫外線吸収剤、光安定剤、リン系酸化防止剤などの安定剤をそれぞれ少なくとも1種以上組合せて有機材料用安定剤として用いる場合、これら安定剤は有機材料に対し、好ましくは0.01~10重量%、より好ましくは0.01~5重量%の割合で配合するのがよい。

【0023】このように、本発明の有機ホスファイト化合物と、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤およびリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一種とからなる有機材料の安定剤が提
50 供される。

【0024】本発明の化合物単独または本発明の化合物とその他の酸化防止剤または紫外線吸収剤、光安定剤などの安定剤の1種以上を併用して、有機材料へ配合する方法としては混合し、ついで混練り、押出しなどの工程で処理することができる。本発明化合物は、さらに金属石鹸、重金属不活性化剤、造核剤、有機錫安定剤、可塑剤、エポキシ化合物、顔料、充填剤、発泡剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、加工助剤などと併用することもできる。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例および実験例により詳述するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

【0026】実施例1

【0027】(1) 2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第3級ブチル-3-メチルフェノール) 27.1g、トルエン100gおよびピリジン9.5gを溶解した後、三塩化リン9.6gを20℃以下で滴下し、滴下終了後90~100℃で5時間反応させた。室温に冷却
40 後、反応液より生成したピリジン塩酸塩を濾別し、トルエンで充分洗浄し、濾液を減圧濃縮して濃縮物をヘキサンより再結晶すると、融点197~202℃の2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第3級ブチル-3-メチルフェニル)ホスホクロリドの白色結晶25gを得た。

(2) メタノール1.2g、トルエン50gおよびトリエチルアミン3.7gを混合し、次いで2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第3級ブチル-3-メチルフェニル)ホスホクロリド17.1gを加えて、常温で30分間反応させ、さらに、90~100℃にて6時間反応させる。反応終了後、放冷し、トリエチルアミン塩酸塩を

(10)

17

濾別する。濾液を減圧濃縮し、得られた黄色ガラス状物をカラム分離により精製し、融点190～192℃の淡黄色結晶の2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第3級ブチル-3-メチルフェニル)メチルホスファイト8gが得られる。なお、得られた化合物は赤外線吸収スペクトル、核磁気共鳴スペクトル、質量スペクトル、元素分*

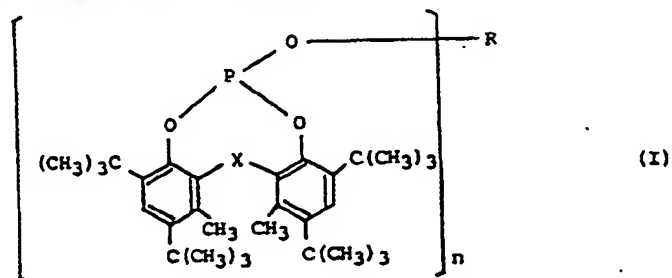
18


* 析などの手段により目的であることを確認した。

【0028】以下、同様にして合成した本発明の有機ホスファイト化合物を表1に示した。

【0029】

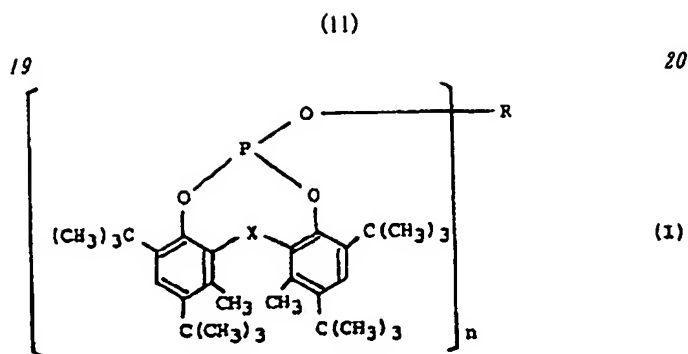
【表1】



実施例	R	n	外観	融点(℃)
1	CH ₂ -	1	淡黄色結晶	190～192
2	n-C ₄ H ₉ -	1	白色粉末	149～150
3	iso-C ₄ H ₉ -	1	白色粉末	161～163
4	sec-C ₄ H ₉ -	1	白色粉末	157～158
5	CH ₂ =CHCH ₂ -	1	白色粉末	222～223
6	n-C ₆ H ₁₃ -	1	白色粉末	148～150
7	n-C ₈ H ₁₇ -	1	白色粉末	111～112
8	n-C ₁₁ H ₂₃ -	1	黄色粘稠物	
9	n-C ₁₃ H ₂₇ -	1	黄色粘稠物	
10	CH ₂ (CH ₂) ₃ ^{C₂H₅} CH ₂ -	1	黄色粘稠物	
11	n-C ₁₅ H ₃₁ -	1	淡黄色粘稠物	
12	n-C ₁₇ H ₃₅ -	1	淡黄色粘稠物	
13	n-C ₁₉ H ₃₉ -	1	白色粉末	64
14	n-C ₂₁ H ₄₃ -	1	白色粉末	65～66
15		1	白色粉末	171～172

【0030】

【表2】



(12)

化合物		熱揮散性 (°C)	
		減量開始	10%減量
本 発 明 化 合 物	実施例 13	261	342
	実施例 14	285	348
	実施例 24	290	350
	比較例 1	219	280
	比較例 2	82	160
	比較例 3	184	264
	比較例 4	117	182

【0040】表3から本発明化合物は高温での耐揮散性に優れた安定性を保持している。

【0041】実験例2

添加剤無添加のポリプロピレン（ホモポリマー）樹脂に以下の配合例に記載した本発明の化合物を添加し、ミキサーにより5分間混合後、押出機（20mmφ）にてペレットを作成した（ダイス温度280℃）。このペレットのメルトインデックス値（melt index: MI値）をメルトインデクサー（230℃、荷重2.16Kg）にて測*

* 定し、また、着色度（黄色度: YI）をカラーメーターにより求めた。さらに、上記ミキサーにより5分間混合後、押出機（20mmφ）にてペレット作製（樹脂温度280℃、滞留時間一定）を四回繰り返した後のメルトインデックス値を測定した。

【0042】その結果を表4に示す。

【0043】

【表4】

化合物		黄色度 (YI)	繰り返し前 MI (g/10分)	繰り返し後 MI (g/10分)
本 発 明 化 合 物	実施例 1	2.3	2.5	3.9
	実施例 2	2.7	2.5	3.7
	実施例 10	2.4	2.5	3.3
	実施例 11	0.8	2.3	3.1
	実施例 21	2.4	2.6	3.9
	比較例 3	3.2	2.7	4.5
	ブランク	4.8	7.8	13.0

【0044】表4から本発明化合物は比較例と比較して黄色度（YI）が小さく着色性が少なく、また、繰り返し4回押し出しペレットのメルトインデックス値の上昇が少なく、加工安定性に優れていることがわかる。

【0045】

【発明の効果】本発明の有機ホスファイト化合物は、特に耐加水分解性に優れた特徴を有し、精製が容易で取扱

い易い化合物で、しかも吸湿性がほとんどなく、保存安定性がよく、高温揮散性が少ないなど、公知のリン系酸化防止剤の欠点を補う特徴を有し、本化合物を有機材料の安定剤として使用することにより、加工安定性、熱安定性に優れ、酸化劣化が防止された極めて有効な有機材料を得ることができる。

(13)

フロントページの続き

(72)発明者 池 哲治
福岡県築上郡吉富町大字小祝955番地 吉
富製薬株式会社化成品研究所内

(72)発明者 堀江 松一
大阪府大阪市中央区平野町二丁目6番9号
吉富製薬株式会社内